

PCT/JP.2004/003326

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

09. 4. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年   4 月   3 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 1 0 0 6 4 6  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 1 0 0 6 4 6 ]

出   願   人                      堺化学工業株式会社  
Applicant(s):

REC'D 03 JUN 2004

WIPO

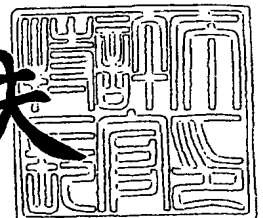
PCT

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年   5 月 2 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号   出証特 2 0 0 4 - 3 0 4 1 9 5 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 SA58

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09K 11/08

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府堺市戎島町 5 丁 1 番地 堺化学工業株式会社内

【氏名】 平山 聖子

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府堺市戎島町 5 丁 1 番地 堺化学工業株式会社内

【氏名】 小林 恵太

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府堺市戎島町 5 丁 1 番地 堺化学工業株式会社内

【氏名】 石井 淳也

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府堺市戎島町 5 丁 1 番地 堺化学工業株式会社内

【氏名】 和田 瑞穂

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府堺市戎島町 5 丁 1 番地 堺化学工業株式会社内

【氏名】 中原 慎治

【特許出願人】

【識別番号】 000174541

【氏名又は名称】 堺化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100086586

【弁理士】

【氏名又は名称】 安富 康男

【選任した代理人】

【識別番号】 100120019

【弁理士】

【氏名又は名称】 八木 敏安

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033891

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0004000

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 蛍光体及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 2 価のユーロピウムを付活剤とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体であって、

バリウム及び／又はストロンチウム (a)、マグネシウム (b)、アルミニウム (c)、ユーロピウム (d)、並びに、インジウム、タングステン、ニオブ、ビスマス、モリブデン、タンタル、タリウム及び鉛からなる群から選ばれる少なくとも 1 種類の元素 (e) のそれぞれの前駆体化合物の混合物を、還元性雰囲気下で焼成する工程 (1)、及び、

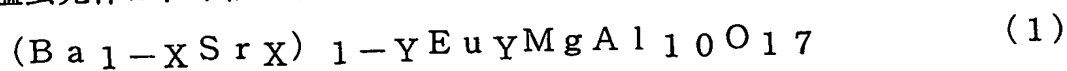
前記工程 (1) により得られた焼成物を、更に、酸化性雰囲気下で焼成する工程 (2)

により得られることを特徴とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体。

【請求項 2】 粉体白色度が W 値で 85 以上である請求項 1 記載のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体。

【請求項 3】 インジウム、タングステン、ニオブ、ビスマス、モリブデン、タンタル、タリウム及び鉛よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種類の元素 (e) をアルミニウム元素 1 モルに対して、0.0001～0.01 モルの範囲で含有する請求項 1 又は 2 記載のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体。

【請求項 4】 2 価のユーロピウムを付活剤とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体は、下記一般式 (1)；



(式中、 $0 \leq X \leq 0.3$ 、 $0 < Y \leq 0.2$ )

で表される請求項 1、2 又は 3 記載のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体。

【請求項 5】 2 価のユーロピウムを付活剤とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体の製造方法であって、

バリウム及び／又はストロンチウム (a)、マグネシウム (b)、アルミニウム (c)、ユーロピウム (d)、並びに、インジウム、タングステン、ニオブ、ビスマス、モリブデン、タンタル、タリウム及び鉛からなる群から選ばれる少なく

とも1種類の元素(e)のそれぞれの前駆体化合物の混合物を、還元性雰囲気下で焼成する工程(1)、及び、前記工程(1)により得られた焼成物を、更に、酸化性雰囲気下で焼成する工程(2)からなることを特徴とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、アルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体及びその製造方法に関する。

#### 【0002】

#### 【従来の技術】

近年、プラズマディスプレイパネル(以下、PDPと記す)等において、種々の蛍光体が使用されている。このような蛍光体のうち、青色蛍光体として(Ba、Sr)MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>等の2価のユーロピウムを付活剤とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体等が用いられている。

#### 【0003】

このような2価のユーロピウムを付活剤とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体は、高温下にさらされたり、蛍光体を励起する為の真空紫外線、紫外線等にさらされたりすると劣化して輝度が低下する。この理由として、加熱により蛍光体表面が酸化作用を受けるため、特に青色蛍光体の発光中心である2価のEuが酸化されて3価となり、2価の青色発光が失われて輝度が低下するというメカニズムが提唱されている。

#### 【0004】

特に、用途によっては成形時に高温での加熱を経ることがあるため、このような問題が顕著になる。例えば、PDPの製造工程においては、背面ガラス板上にリブと呼ばれる隔壁を形成し、各蛍光体はバインダー及び溶剤でペースト化された後に隔壁間にそれぞれ混色することなく塗布される。その後バインダーを焼き飛ばし、前面ガラス板を融着させる目的で、400～500℃で加熱される。このような焼成工程では酸化作用だけではなく、蛍光体以外の誘電体や電極等の材料に元々含まれる水が蒸発するため、結果的に高湿度中での焼成となり、蛍光体に

悪影響を及ぼす可能性も示唆されている。そのため、青色蛍光体では加熱焼成工程での輝度低下と発光色シフトを抑制することが大きな課題となっている。

#### 【0005】

蛍光体表面への化学的処理によって劣化を抑制する試みがなされている（例えば、特許文献1、特許文献2、特許文献3等）。しかし、これらの方法はいずれもホウ素やアンチモン、シリカ等の元素の化合物を表面に被覆することにより輝度低下を防ぐものであり、酸化劣化を完全に防ぐことは困難である。

#### 【0006】

また、着色して粉体白色度が低下した蛍光体は、発生した蛍光を吸収してしまうため機能が低下してしまうという問題がある。このため、蛍光体は、高い粉体白色度を有することが好ましい。蛍光体の輝度低下を防ぐ方法としては、還元性雰囲気下で焼成した後に、酸化性雰囲気下で焼成する蛍光体の製造方法が開示されている（例えば、特許文献4）。しかしながら、このような方法は、アルカリ土類金属ケイアルミン酸塩蛍光体を製造するための方法であり、蛍光体の粉体白色度を高めるためのものではなかった。

#### 【0007】

##### 【特許文献1】

特開平10-195428号公報

##### 【特許文献2】

特開平10-298548号公報

##### 【特許文献3】

特開平10-204429号公報

##### 【特許文献4】

特開2002-348570号公報

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記に鑑み、輝度の低下や発光色のシフト等の問題を生じることなく、優れた耐熱性及び真空紫外線や紫外線等に対する耐久性を有し、かつ、粉体白色度の高いアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体及びその製造方法を提供するこ

とを目的とするものである。

# 【0009】

## 【課題を解決するための手段】

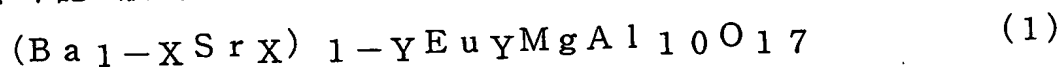
本発明は、2価のユーロピウムを付活剤とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体であって、バリウム及び／又はストロンチウム（a）、マグネシウム（b）、アルミニウム（c）、ユーロピウム（d）、並びに、インジウム、タングステン、ニオブ、ビスマス、モリブデン、タンタル、タリウム及び鉛からなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素（e）のそれぞれの前駆体化合物の混合物を、還元性雰囲気下で焼成する工程（1）、及び、上記工程（1）により得られた焼成物を、更に、酸化性雰囲気下で焼成する工程（2）により得られることを特徴とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体である。

上記アルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体の粉体白色度は、W値で85以上であることが好ましい。

上記アルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体は、インジウム、タングステン、ニオブ、ビスマス、モリブデン、タンタル、タリウム及び鉛よりなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素（e）をアルミニウム元素1モルに対して、0.0001～0.01モルの範囲で含有することが好ましい。

# 【0010】

上記2価のユーロピウムを付活剤とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体は、下記一般式（1）；



（式中、 $0 \leq X \leq 0.3$ 、 $0 < Y \leq 0.2$ ）

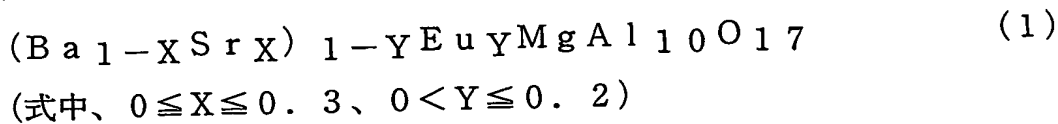
で表されることが好ましい。

本発明は、上述した2価のユーロピウムを付活剤とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体の製造方法であって、バリウム及び／又はストロンチウム（a）、マグネシウム（b）、アルミニウム（c）、ユーロピウム（d）、並びに、インジウム、タングステン、ニオブ、ビスマス、モリブデン、タンタル、タリウム及び鉛からなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素（e）のそれぞれの前駆体化合物の混合物を、還元性雰囲気下で焼成する工程（1）、及び、上記工程（1

により得られた焼成物を、更に、酸化性雰囲気下で焼成する工程（２）からなることを特徴とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体の製造方法でもある。以下に、本発明を詳細に説明する。

### 【0011】

本発明の蛍光体は、２価のユーロピウムを付活剤とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体であって、このような蛍光体としては、通常知られているものを使用することができ、例えば、バリウム及び／又はストロンチウム、ユーロピウム、マグネシウム、アルミニウム、酸素からなるアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体を挙げることができる。このようなアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体としては、下記一般式（１）；



で表されるものであることが好ましい。

### 【0012】

本発明のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体は、２価のユーロピウムを付活剤とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体であって、インジウム、タングステン、ニオブ、ビスマス、モリブデン、タンタル、タリウム及び鉛よりなる群から選ばれる少なくとも１種類の元素を含有するものである。上記元素は、上記アルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体中に存在するものであっても、上記元素化合物による表面処理のように表面に局在化して存在するものであってもよいが、アルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体中に存在するものであることが、より好ましい。上記元素としては、２種類以上を同時に含有するものであってもよいし、一種類のみを含有するものであってもよい。上記元素のなかでも、優れた耐熱性及び真空紫外線や紫外線等に対する耐久性を有する蛍光体を得られるため、タングステン、ニオブ、ビスマスがより好ましく、タングステンが最も好ましい。

### 【0013】

上記インジウム、タングステン、ニオブ、ビスマス、モリブデン、タンタル、タリウム及び鉛よりなる群から選ばれる少なくとも１種類の元素は、本発明のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体中にアルミニウム元素１モルに対して、０．００



0.1～0.01モルの範囲で含有することが好ましい。0.0001モルより少ないと添加効果が小さく、0.01モルより多いと、輝度が低くなりすぎるため好ましくない。上記範囲は、使用する元素の種類によって相違するが、例えば、タングステン及び／又はニオブを使用した場合には、上記範囲の下限は、0.0003モル、上限は0.007モルであることが好ましい。更には、上記範囲の下限は0.0005モル、上限は0.003モルであることが最も好ましい。上記元素の含有量は、原料として使用する前駆体化合物において、アルミニウム前駆体化合物と上記元素の前駆体化合物との混合比率によって、特定の範囲内のものとすることができる。

#### 【0014】

本発明のアルカリ土類金属アルミン酸蛍光体は、物性に影響を与えない範囲内で、上記元素以外の元素を含有するものであってもよい。但し、不純物が存在すると、輝度や耐熱性、真空紫外線に対する耐久性等に影響を与えるおそれがあるため、必須成分以外の元素は、1%未満であることが好ましい。

#### 【0015】

以下、本発明のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体を製造方法に沿って説明する。

本発明のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体は、アルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体の主構成成分である各元素（バリウム及び／又はストロンチウム（a）、マグネシウム（b）、アルミニウム（c）、ユーロピウム（d）、並びに、インジウム、タングステン、ニオブ、ビスマス、モリブデン、タンタル、タリウム及び鉛よりなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素（e））のそれぞれの前駆体化合物の混合物を還元性雰囲気下で焼成する工程（1）、及び、上記工程（1）により得られた焼成物を、更に、酸化性雰囲気下で焼成する工程（2）によって得ることができるものである。

#### 【0016】

上記前駆体化合物としては特に限定されず、酸化物又は焼成すると酸化物になる化合物であればどのようなものでも用いることができる。

#### 【0017】

バリウムの前駆体化合物としては特に限定されず、例えば、酸化バリウム、炭酸バリウム、硝酸バリウム、硫酸バリウム、硫化バリウム、塩化バリウム、水酸化バリウム等を挙げることができる。ストロンチウムの前駆体化合物としては特に限定されず、例えば、酸化ストロンチウム、炭酸ストロンチウム、硝酸ストロンチウム、硫酸ストロンチウム、硫化ストロンチウム、塩化ストロンチウム、水酸化ストロンチウム等を挙げることができる。マグネシウムの前駆体化合物としては特に限定されず、例えば、酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等を挙げることができる。アルミニウムの前駆体化合物としては特に限定されず、例えば、酸化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム等を挙げることができる。ユーロピウムの前駆体化合物としては特に限定されず、例えば、酸化ユーロピウム、炭酸ユーロピウム、塩化ユーロピウム、酢酸ユーロピウム等を挙げることができる。また、その金属元素の酸化数についても特に限定されない。

#### 【0018】

インジウムの前駆体化合物としては特に限定されず、例えば、酸化インジウム、三塩化インジウム、硝酸インジウム、水酸化インジウム、硫酸インジウム等を挙げることができる。また、その金属元素の酸化数についても特に限定されない。タングステンの前駆体化合物としては特に限定されず、例えば、酸化タングステン、タングステン酸アンモニウム、六塩化タングステン等を挙げることができる。また、その金属元素の酸化数についても特に限定されない。ニオブの前駆体化合物としては特に限定されず、例えば、酸化ニオブ、五酸化ニオブ等を挙げることができる。また、その金属元素の酸化数についても特に限定されない。ビスマスの前駆体化合物としては特に限定されず、例えば、酸化ビスマス、硝酸ビスマス等を挙げることができる。また、その金属元素の酸化数についても特に限定されない。モリブデンの前駆体化合物としては特に限定されず、例えば、酸化モリブデン、モリブデン酸アンモニウム、塩化モリブデン等を挙げることができる。また、その金属元素の酸化数についても特に限定されない。

#### 【0019】

タンタルの前駆体化合物としては特に限定されず、例えば、酸化タンタル、塩化

タンタル、弗化タンタル等を挙げることができる。また、その金属元素の酸化数についても特に限定されない。タリウムの前駆体化合物としては特に限定されず、例えば、酸化タリウム、炭酸タリウム、硝酸タリウム等を挙げることができる。また、その金属元素の酸化数についても特に限定されない。鉛の前駆体化合物としては特に限定されず、例えば、酸化鉛、炭酸鉛、硝酸鉛等を挙げることができる。また、その金属元素の酸化数についても特に限定されない。

#### 【0020】

上記前駆体化合物として使用される化合物は、できるだけ高純度であることが好ましく、特に揮発成分以外の不純物を含まないか、含有していても極めて少量であることが好ましい。原料中に不純物が存在していると、得られるアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体の物性が変化するおそれがあるため、好ましくない。原料としては、すべて純度99%以上のものを使用することが好ましい。上記それぞれの前駆体化合物は、目的とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体における各元素の割合に応じた比となるような割合で配合して、混合物とする。

#### 【0021】

本発明のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体の製造においては、更に、融剤を使用してもよい。融剤としては特に限定されるものではないが、該蛍光体粒子の成長促進剤として機能し、尚且つ組成に影響することなく揮発するものが好ましく、例えば、弗化マグネシウム、弗化アルミニウム等を挙げることができる。

#### 【0022】

上記前駆体化合物及び必要に応じて使用する上記融剤の混合物は、上記各成分を公知の方法によって混合することによって得ることができる。

上記混合の方法は、各成分が単独で凝集することなく均一に混合されるような方法であれば、特に限定されるものではない。具体的には例えば、ボールミルやブレンダー等を使用した乾式混合、溶媒存在下ホモジナイザー等の攪拌機やボールミル、ビーズミル等のメディア粉碎機で湿式混合した後に乾燥する方法、前駆体化合物の水溶性塩類の水溶液を調製して、pH調整剤によりpH調整して所定の組成になるように前駆体化合物の不溶性塩を沈殿させた後、洗浄し乾燥する方法、前駆体化合物の水溶性塩類の水溶液を調製した後に油剤と分散剤でW/O型エ

マルジョンを調製し、そのエマルジョン液を加熱脱水して得られる前駆体混合物の油性分散液を分別して得る方法等を挙げることができる。

#### 【0023】

本発明における工程（１）は、上記混合物を還元性雰囲気下で焼成する工程である。上記還元性雰囲気下での焼成は、 $1000\sim1700^{\circ}\text{C}$ の範囲で行うことが好ましい。上記焼成温度が $1000^{\circ}\text{C}$ より低いと、発光中心のユーロピウムが十分還元されず、低輝度の蛍光体となる。また、焼成温度が $1700^{\circ}\text{C}$ より高いと粒子が大きくなりすぎて性能が著しく悪くなるおそれがあり、強い粒子間融着のため分散が困難となり均一な蛍光膜形成を著しく阻害するため好ましくない。上記還元性雰囲気下での焼成においては、発光中心であるユーロピウムを還元するために、還元性雰囲気下で焼成することが必要とされるものである。

#### 【0024】

上記還元性雰囲気の条件は、特に限定されるものではないが、例えば、窒素と水素との混合ガス雰囲気下での焼成等を挙げることができる。上記窒素と水素との混合ガス雰囲気下での焼成においては、窒素と水素の混合割合は、 $99.9/0.1\sim80/20$ （体積比）であることが好ましい。

#### 【0025】

上記還元性雰囲気下での焼成は、反応温度によって反応時間が異なるものであるが、反応を十分に進行させるためには、例えば、反応時間を $0.5\sim10$ 時間とすることによって、目的とする焼成物を効率良く得ることができる。

#### 【0026】

本発明における工程（２）は、上記工程（１）により得られた焼成物を、更に、酸化性雰囲気下で焼成する工程である。上述のように、還元性雰囲気下での焼成後に酸化性雰囲気下で焼成することにより、得られる蛍光体の粉体白色度を高めることができるものである。

#### 【0027】

本発明におけるアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体は、インジウム、タンゲステン、ニオブ、ビスマス、モリブデン、タンタル、タリウム及び鉛からなる群から選ばれる少なくとも１種類の元素（e）を添加することにより、輝度維持性能

を高めたものである。しかし、このような元素を添加して還元雰囲気下で焼成すると、上記元素は、還元されることによって着色するか、着色が強くなる。還元雰囲気下で上記元素(e)は着色性の強い低価数物質に変化し、蛍光体の粉体白色度を低下させ、ひいては発光を吸収して輝度が低下する。このため、上記工程(2)により、粉体白色度を高める必要がある。

#### 【0028】

つまり、本発明のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体は、上記元素(e)を含有し、なおかつ、最終工程として酸化性雰囲気下で焼成を行って調製されることから、粉体白色度が高く、製造時の加熱、紫外線、真空紫外線の照射等に対する耐久性に優れた蛍光体となるものである。

#### 【0029】

上記酸化性雰囲気下での焼成としては特に限定されず、例えば、大気雰囲気下、窒素と酸素との混合ガス雰囲気下での焼成等を挙げることができる。なかでも、付活剤であるユーロピウムの酸化を極力抑えるため、窒素と酸素との混合ガス雰囲気下での焼成が好ましい。上記混合ガスにおける窒素と酸素との割合としては特に限定されないが、ユーロピウムの酸化を抑制するため、窒素/酸素=99.9/0.1~95/5(体積比)であることが好ましい。

#### 【0030】

上記窒素と酸素との混合ガスは、焼成初期から終了時まで同じ割合を保持することもできるが、添加元素の着色を取り除くことができるならば、焼成の過程で酸素を注入するものであってもよい。この際、酸素を注入する温度、時間及び時期としては、任意に選ぶことができ、特に限定されない。上記酸化性雰囲気下での焼成は、ユーロピウムの酸化を極力抑えるため、下限500℃、上限1000℃の範囲内で行われることが好ましく、最高到達温度の保持時間は0~20時間で行うことが好ましい。

#### 【0031】

本発明において、上記酸化性雰囲気下での焼成を行うことにより、得られるアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体の粉体白色度を高めることができる。得られるアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体の粉体白色度は、W値として85以上であ

ることが好ましい。上記W値は、下記の式(2)に従い、ハンター表色系L(明度)、a(彩度)、b(色相)の各値より算出される。

$$W = 100 - \{ (100 - L)^2 + (a^2 + b^2) \}^{1/2} \quad (2)$$

上記W値が85未満であると、発生した蛍光の吸収が高まり、良好な蛍光体性能が得られない。上記W値は、90以上であることがより好ましい。

#### 【0032】

上記粉体白色度がW値として85以上であるアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体は、発生した蛍光を吸収することがなく、効率よく蛍光を得ることができる点で好ましい。粉体白色度は、添加する元素(e)の種類や添加量、製造工程における焼成条件や焼成時間等、種々の要因の影響を受けるものである。このため、これらの成分や製造条件を調整することによって、粉体白色度がW値として85以上である蛍光体を得ることができる。また、上記工程(2)を行わなくても粉体白色度が85以上であるアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体を得ることができる場合もあるが、このような場合であっても、上記工程(2)を行うことによって、より粉体白色度が高い高性能の蛍光体を得ることができる。

#### 【0033】

本発明のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体は、発光色シフトが抑えられているという点でも優れた性質を有する。ここでいう発光色シフトは、上記アルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体の発光の色度変化であって、発光の色度変化が小さいほど、発光色の変化が小さく発光色シフトが抑えられていることを示す。上記発光の色度変化は、輝度計(例えば、大塚電子株式会社製MCPD-3000)を用いて測定した蛍光体の発光の色度(y)を用いて算定すると、下記一般式(3)に従って求めることができる。

$$\Delta y = \text{焼成、紫外線照射等を行った後の発光の色度}(y_2) - \text{蛍光体粉体の発光の色度}(y_1) \quad (3)$$

#### 【0034】

例えば、調製直後と大気中1時間で150℃の割合で昇温し、500℃で1時間保持した後、1時間で150℃の割合で降温する加熱工程後との発光の色度変化( $\Delta y$ )が0.01以下であるような蛍光体は、発光色シフトが抑えられたもの

であるとみなすことができる。0.01を超えると、発光色の変化が大きく、発光色シフトを抑制する性能が不十分である。上記色度変化は、0.007以下であることがより好ましい。

#### 【0035】

上記酸化性雰囲気下で焼成したアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体は、解砕することによって粒径を整えることが好ましい。上記解砕において用いる粉碎機は、ハンマーミル、流体エネルギーミル、ミックスマラー等の乾式粉碎機やボールミル、ビーズミル等の湿式粉碎機を用いることができる。上記解砕においては、強粉碎すると蛍光体の特性が著しく悪くなるため、焼成物の状態により、適した粉碎機の選定と最適な条件の設定が必要である。液体サイクロン等の分級操作も適宜利用することができる。

#### 【0036】

本発明においては、上記還元性雰囲気下での焼成の前に、必要に応じて、任意の雰囲気下での焼成を任意の回数行うものであっても良い。このような還元性雰囲気下での焼成の前の焼成としては、例えば、酸化性雰囲気下での焼成等を挙げることができる。

#### 【0037】

上記任意の酸化性雰囲気下での焼成としては特に限定されず、例えば、大気雰囲気下、窒素と酸素との混合ガス雰囲気下での焼成などを挙げることができる。上記任意の酸化性雰囲気下での焼成は、1000～1700℃の温度で行うことが好ましい。上記任意の酸化性雰囲気下での焼成は、反応温度によって反応時間が異なるものであるが、反応を十分に進行させるためには、例えば、反応時間を0.5～10時間とすることによって、効率良く目的を達成することができる。上記任意の雰囲気下での焼成を行った後で還元性雰囲気下での焼成を行う場合、焼成物を適時粉碎してから還元性雰囲気下での焼成を行うことが好ましい。

#### 【0038】

本発明のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体は、耐熱性及び真空紫外線や紫外線に対する耐久性に優れ、輝度の低下や発光色のシフトが生じず、PDP等の用途に好適に使用することができる。更に、上記アルカリ土類金属アルミン酸塩蛍

光体は、高い粉体白色度を有するため蛍光放射に優れたものである。また、上記アルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体の製造方法も本発明の一部である。

#### 【0039】

##### 【実施例】

以下に実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

##### (実施例1)

炭酸バリウム（分析純度99.39質量%）を24.11g、炭酸ストロンチウム（分析純度99.5質量%）を2.1g、水酸化マグネシウム（分析純度99.5質量%）を8.33g、酸化アルミニウム（分析純度99.27質量%）を73.32g、酸化ユーロピウム（III）（分析純度99.6質量%）を1.26g、酸化インジウム（III）（試薬特級）を0.198g、弗化アルミニウム（試薬特級）を1.19g各々電子天秤で秤量し、自動乳鉢（日陶科学社製、ANM-150）にて60分間混合した。その後、混合物をアルミナ製のルツボにいて、大気雰囲気下、1時間に200℃の割合で昇温し、最高温度1500℃にて5時間保持した後、1時間に200℃の割合で降温して焼成した後、得られた焼成物を自動乳鉢にて10分間解砕した。次いで、水素10体積%/窒素90体積%の混合ガスにて還元性雰囲気に保持した電気炉で、1時間に200℃の割合で昇温し、最高温度1500℃にて5時間保持した後、1時間に200℃の割合で降温して還元焼成した後、得られた焼成物を自動乳鉢にて10分間解砕した。更に、酸素10体積%/窒素90体積%の混合ガスにて酸化性雰囲気に保持した電気炉で、1時間に200℃の割合で昇温し、最高温度800℃にて1時間保持した後、1時間に200℃の割合で降温して酸化焼成した後、得られた焼成物を自動乳鉢にて5分間解砕した。

以上のようにしてインジウムをアルミニウム元素1モルに対してIn元素として0.001モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体Aを得た。

#### 【0040】

##### (実施例2)

酸化インジウム（III）（試薬特級）を0.198g加えるかわりに酸化タンゲステン（VI）（試薬特級）を0.331g加えること以外は実施例1と同様



にして、タングステンをアルミニウム元素 1 モルに対して W 元素として 0.001 モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体 B を得た。

**【0041】****(実施例 3)**

酸化インジウム (III) (試薬特級) を 0.198 g 加えるかわりに酸化ニオブ (V) (試薬特級) を 0.190 g 加えること以外は実施例 1 と同様にして、ニオブをアルミニウム元素 1 モルに対して Nb 元素として 0.001 モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体 C を得た。

**【0042】****(実施例 4)**

酸化インジウム (III) (試薬特級) を 0.198 g 加えるかわりに酸化ビスマス (III) (試薬特級) を 0.333 g 加えること以外は実施例 1 と同様にして、ビスマスをアルミニウム元素 1 モルに対して Bi 元素として 0.001 モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体 D を得た。

**【0043】****(実施例 5)**

酸化インジウム (III) (試薬特級) を 0.198 g 加えるかわりに酸化モリブデン (VI) (試薬特級) を 0.206 g 加えること以外は実施例 1 と同様にして、モリブデンをアルミニウム元素 1 モルに対して Mo 元素として 0.001 モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体 E を得た。

**【0044】****(実施例 6)**

酸化インジウム (III) (試薬特級) を 0.198 g 加えるかわりに酸化タンタル (V) (試薬特級) を 0.315 g 加えること以外は実施例 1 と同様にして、タンタルをアルミニウム元素 1 モルに対して Ta 元素として 0.001 モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体 F を得た。

**【0045】****(実施例 7)**

酸化インジウム (III) (試薬特級) を 0.198 g 加えるかわりに酸化タリ

ウム (III) (試薬特級) を 0.326 g 加えること以外は実施例 1 と同様にして、タリウムをアルミニウム元素 1 モルに対して T1 元素として 0.001 モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体 G を得た。

#### 【0046】

(実施例 8)

酸化インジウム (III) (試薬特級) を 0.198 g 加えるかわりに酸化鉛 (II) (試薬特級) を 0.319 g 加えること以外は実施例 1 と同様にして、ビスマスをアルミニウム元素 1 モルに対して Pb 元素として 0.001 モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体 H を得た。

#### 【0047】

(比較例 1)

炭酸バリウム (分析純度 99.39 質量%) を 24.11 g、炭酸ストロンチウム (分析純度 99.5 質量%) を 2.1 g、水酸化マグネシウム (分析純度 99.5 質量%) を 8.33 g、酸化アルミニウム (分析純度 99.27 質量%) を 73.32 g、酸化ユーロピウム (III) (分析純度 99.6 質量%) を 1.26 g、酸化インジウム (III) (試薬特級) を 0.198 g、弗化アルミニウム (試薬特級) を 1.19 g 各々電子天秤で秤量し、自動乳鉢 (日陶科学社製、ANM-150) にて 60 分間混合した。その後、混合物をアルミナ製のルツボにいて、大気雰囲気下、1 時間に 200℃ の割合で昇温し、最高温度 1500℃ にて 5 時間保持した後、1 時間に 200℃ の割合で降温して焼成した後、得られた焼成物を自動乳鉢にて 10 分間解砕した。次いで、水素 10 体積% / 窒素 90 体積% の混合ガスにて還元性雰囲気中に保持した電気炉で、1 時間に 200℃ の割合で昇温し、最高温度 1500℃ にて 5 時間保持した後、1 時間に 200℃ の割合で降温して還元焼成した後、得られた焼成物を自動乳鉢にて 10 分間解砕した。

以上のようにしてインジウムをアルミニウム元素 1 モルに対して In 元素として 0.001 モル含有する、酸化性雰囲気下の焼成をしないアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体 I を得た。

#### 【0048】

## (比較例 2)

酸化インジウム (III) (試薬特級) を 0.198 g 加えるかわりに酸化タングステン (VI) (試薬特級) を 0.331 g 加えること以外は比較例 1 と同様にして、タングステンをアルミニウム元素 1 モルに対して W 元素として 0.001 モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体 J を得た。

## 【0049】

## (比較例 3)

酸化インジウム (III) (試薬特級) を 0.198 g 加えるかわりに、酸化ニオブ (V) (試薬特級) を 0.190 g 加えること以外は比較例 1 と同様にして、ニオブをアルミニウム元素 1 モルに対して Nb 元素として 0.001 モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体 K を得た。

## 【0050】

## (比較例 4)

酸化インジウム (III) (試薬特級) を 0.198 g 加えるかわりに、酸化ビスマス (III) (試薬特級) を 0.333 g 加えること以外は比較例 1 と同様にして、ビスマスをアルミニウム元素 1 モルに対して Bi 元素として 0.001 モル含有するアルカリ土類金属アルミシ酸塩蛍光体 L を得た。

## 【0051】

## (比較例 5)

酸化インジウム (III) (試薬特級) を 0.198 g 加えるかわりに、酸化モリブデン (VI) (試薬特級) を 0.206 g 加えること以外は比較例 1 と同様にして、モリブデンをアルミニウム元素 1 モルに対して Mo 元素として 0.001 モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体 M を得た。

## 【0052】

## (比較例 6)

酸化インジウム (III) (試薬特級) を 0.198 g 加えるかわりに、酸化タンタル (V) (試薬特級) を 0.315 g 加えること以外は比較例 1 と同様にして、タンタルをアルミニウム元素 1 モルに対して Ta 元素として 0.001 モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体 N を得た。

## 【0053】

(比較例 7)

酸化インジウム (III) (試薬特級) を 0.198 g 加えるかわりに、酸化タリウム (III) (試薬特級) を 0.326 g 加えること以外は比較例 1 と同様にして、タリウムをアルミニウム元素 1 モルに対して Tl 元素として 0.001 モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体 O を得た。

## 【0054】

(比較例 8)

酸化インジウム (III) (試薬特級) を 0.198 g 加えるかわりに、酸化鉛 (II) (試薬特級) を 0.319 g 加えること以外は比較例 1 と同様にして、鉛をアルミニウム元素 1 モルに対して Pb 元素として 0.001 モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体 P を得た。

## 【0055】

(粉体白色度測定方法)

実施例 1～8 及び比較例 1～8 で得られたアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体を用いて、直径 10 mm、深さ 5 mm の容器内に充填して表面を平滑にした後、カラーメーター (スガ試験機株式会社製、商品名: SM カラーコンピューター、SM-4) にてハンター表色系 L、a、b 値を測定し、W 値を計算した。結果を表 1 に示す。

## 【0056】

【表 1】

	添加元素	酸化焼成	L	a	b	W
実施例1	In	あり	91.3	-0.11	-3.05	90.7
実施例2	W	あり	95.2	0.22	-3	94.3
実施例3	Nb	あり	95.1	-0.07	-3.03	94.2
実施例4	Bi	あり	89.1	-0.05	-2.45	88.8
実施例5	Mo	あり	92.3	0.21	-2.98	91.7
実施例6	Ta	あり	94.7	0.28	-3.19	93.8
実施例7	Tl	あり	90.9	-0.10	-2.88	90.5
実施例8	Pb	あり	94.6	0.22	-3.01	93.8
比較例1	In	なし	88.7	-0.34	-4.49	87.8
比較例2	W	なし	87.6	0.15	-1.40	87.5
比較例3	Nb	なし	91.9	-0.57	-3.87	91.0
比較例4	Bi	なし	70.6	0.65	-1.38	70.5
比較例5	Mo	なし	86.8	0.11	-1.60	86.7
比較例6	Ta	なし	74.6	1.87	-0.99	74.5
比較例7	Tl	なし	85.8	-0.43	-5.51	84.8
比較例8	Pb	なし	93.0	0.55	-4.06	91.9

## 【0057】

表1より、酸化雰囲気下での焼成を最終工程として行った実施例1～8の蛍光体は、同一の添加元素を有し、酸化雰囲気下での焼成を行わなかった比較例の蛍光体より高い粉体白色度を有することが示された。

## 【0058】

(比較例9)

酸化インジウムを0.198g加えないこと以外は実施例1と同様にしてアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体Qを得た。

## 【0059】

## (比較例 10)

炭酸バリウム（分析純度 99.39 質量%）を 24.11 g、炭酸ストロンチウム（分析純度 99.5 質量%）を 2.1 g、水酸化マグネシウム（分析純度 99.5 質量%）を 8.33 g、酸化アルミニウム（分析純度 99.27 質量%）を 73.32 g、酸化ユーロピウム（分析純度 99.6 質量%）を 1.26 g、弗化アルミニウム（試薬特級）を 1.19 g 各々電子天秤で秤量し、自動乳鉢（日陶科学社製、ANM-150）にて 60 分間混合した。その後、混合物をアルミナ製のルツボに置いて、大気雰囲気下、1 時間に 200℃の割合で昇温し、最高温度 1500℃にて 5 時間保持した後、1 時間に 200℃の割合で降温して焼成した後、得られた焼成物を自動乳鉢にて 10 分間解砕した。次いで、水素 10 体積% / 窒素 90 体積% の混合ガスにて還元性雰囲気中に保持した電気炉で、1 時間に 200℃の割合で昇温し、最高温度 1500℃にて 5 時間保持した後、1 時間に 200℃の割合で降温して還元焼成した後、得られた焼成物を自動乳鉢にて 10 分間解砕した。

以上のようにして添加元素を含有せず、酸化性雰囲気下の焼成もしないアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体 R を得た。

## 【0060】

（耐熱性試験方法及び真空紫外線照射による劣化試験方法）

実施例 1～8 及び比較例 9、10 で得られた蛍光体を用いて、粉体輝度の測定及び真空紫外線照射による劣化試験を行った。試験に際して、まず実施例 1～8 及び比較例 9、10 で得られた蛍光体の粉体そのものの発光の輝度と発光の色度（ $y$  値）を、粉体白色度の測定と同じ方法で測定試料を作成し、大塚電子株式会社製 MCPD-3000 輝度計を用いて測定した。その後、紫外線を照射するための試験片を次のように調製した。実施例 1～8 及び比較例 9、10 で得られた蛍光体とエチルセルローズ（ダウケミカル社製、STD-10）及びターピネオール（試薬特級）を、質量換算比でそれぞれ 17.5 : 1 : 9 の割合で混合し、フーバー式マラーにて分散したものを蛍光体ペーストとし、その蛍光体ペーストを用いてスライドガラスに乾燥膜厚が 20  $\mu\text{m}$  になるように 2 cm  $\times$  2 cm の面積に成膜した後、大気中 500℃にて 20 分間焼成してバインダーや溶剤成分を除

去した。以上のようにして得られた焼成膜を試験片として、まず膜の輝度と色度（ $y$  値）を測定した後、ウシオ電機社製真空紫外線ランプを用いて、5 Pa 以下の真空中で 147 nm の紫外線を各試験片につき 2 時間照射した。

### 【0061】

焼成膜の発光の色度（ $y$  値）－粉体時の発光の色度（ $y$  値）を色度変化  $\Delta y$  と定義し、変化量を比較した。また、真空紫外線照射前後の輝度を測定し、（照射後の輝度／照射前の輝度） $\times 100$  を輝度維持率と定義して算出し、輝度維持率により焼成前後の各試料の劣化度合いを比較した。結果を表 2 に示す。表 2 に示す輝度は、それぞれの試験の輝度の測定値を、比較例 9 の粉体の輝度の測定値を 100 とした相対輝度として換算した値を輝度として表した。

### 【0062】

【表 2】

	添加 元素	酸化 焼成	粉体 輝度	膜 輝度	真空紫外線 照射後輝度	輝度 維持率	色度変化 $\Delta y$
実施例1	In	あり	105	103	95	92	0.002
実施例2	W	あり	114	114	108	95	0.000
実施例3	Nb	あり	110	108	105	97	0.001
実施例4	Bi	あり	102	100	93	93	0.003
実施例5	Mo	あり	104	100	93	93	0.002
実施例6	Ta	あり	102	98	90	92	0.002
実施例7	Tl	あり	103	99	92	93	0.003
実施例8	Pb	あり	105	100	92	92	0.004
比較例9	—	あり	100	97	86	89	0.006
比較例10	—	なし	115	116	96	83	0.031

### 【0063】

表 2 の結果から、特にタングステンを含有する実施例 2 の蛍光体、及び、ニオブを含有する実施例 3 の蛍光体は、比較例 9 及び 10 の蛍光体に比べて真空紫外線照射後の輝度が 10 % 以上向上し、真空紫外線による劣化が極めて抑制されていることが示された。

また、比較例 1.0 は、輝度は高いが発光色シフトが大きいことに比べ、実施例 1 ～ 8 の蛍光体はその発光の色度変化が非常に小さく、発光色シフトが抑制されていることが示された。

#### 【 0 0 6 4 】

##### 【発明の効果】

本発明のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体は、加熱時及び真空紫外線照射時における経時劣化や発光色のシフトが著しく抑えられ、輝度維持性能に優れた蛍光体である。更に、本発明のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体は、高い粉体白色度を有し、蛍光反射性に優れた蛍光体である。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 輝度の低下や発光色のシフト等の問題を生じることなく、優れた耐熱性及び真空紫外線や紫外線等に対する耐久性を有し、かつ、白色度の高いアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 2価のユーロピウムを付活剤とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体であって、バリウム及び／又はストロンチウム（a）、マグネシウム（b）、アルミニウム（c）、ユーロピウム（d）、並びに、インジウム、タンゲステン、ニオブ、ビスマス、モリブデン、タンタル、タリウム及び鉛からなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素（e）のそれぞれの前駆体化合物の混合物を、還元性雰囲気下で焼成する工程（1）、及び、上記工程（1）により得られた焼成物を、更に、酸化性雰囲気下で焼成する工程（2）により得られるアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-100646
受付番号	50300559364
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 4月 4日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 4月 3日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 1 0 0 6 4 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 7 4 5 4 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 1 年 6 月 2 9 日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府堺市戎之町西1丁1番23号

氏 名

堺化学工業株式会社